Zur Kenntnis der aromatischen Arsoniumverbindungen und der aromatischen Arsenbetaine

von Karl Ulrich

Carl Hinstorffs
Buchdruckerei
Rostock • 1900

Zur Kenntnis der aromatischen

Arsoniumverbindungen

und aromatischen Arsenbetaine.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Karl Ulrich

aus

Laubnitz N/L.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei.
1900.

Referent: Herr Prof. Dr. Stoermer.

Dem Andenken seines Vaters

und seiner Mutter

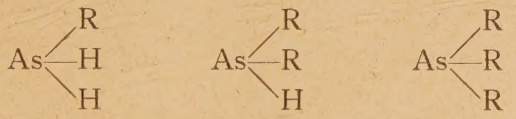
in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Theoretischer Teil.

Denkt man sich im gasförmigen Arsenwasserstoff successive die Wasserstoffatome durch organische Radikale ersetzt, so gelangt man zu Verbindungen von der allgemeinen Formel:



den primären, sekundären und tertiären Arsinen.

Während es bisher nicht möglich war, Verbindungen, wie sie der ersten Formel entsprechen würden, darzustellen, gelang es Palmer[1] im Jahre 1892 durch Reduktion des Kakodylchlorides einen Repräsentanten der zweiten Reihe, nämlich das Dimethylarsin, eine bei 36—37° C. siedende Flüssigkeit, zu erhalten.

Tertiäre Arsine existieren bereits seit langer Zeit und in grosser Anzahl, sowohl rein aliphatische wie auch rein aromatische und aliphatisch-aromatische Arsine.

Die ersteren lassen sich entweder nach der Hofmann'schen Synthese aus: 1. Arsentrichlorid + Zinkalkyl, oder nach der Landolt'schen Methode aus 2. Arsen-

[1]) Ber. XXVII, 1378.

natrium + Alkyljodid gewinnen, während man zu rein aromatischen tertiären Arsinen durch Einwirkung von:

1. Arsentrichlorid + HgR_2 resp. $R.AsCl_2 + HgR_2$,
2. durch Destillation von R.AsO,
3. nach der bequemen Synthese von A. Michaelis und Reese: Arsentrichlorid + R Cl + Na

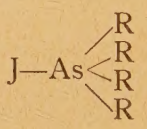
gelangen kann.

Die tertiären Arsine mit gemischten Radikalen endlich können aus

$$\begin{matrix} R\,AsCl_2 \\ R_2\,AsCl \end{matrix}$$ und Zink- resp. Quecksilberalkyl

erhalten werden.

Durch Einwirkung von Jodverbindungen der Alkoholradikale auf diese tertiären Arsine entstehen quaternäre Verbindungen von der allgemeinen Formel:



die sogenannten Arsoniumjodide, welche mit feuchtem Silberoxyd die stark basischen Arsoniumhydroxyde liefern.

Die ersten Arsoniumverbindungen, und zwar waren es solche der aliphatischen Reihe, erhielten Cahours und Riche[1] im Jahre 1853.

Zu Arsoniumverbindungen, welche sich von aliphatisch-aromatischen Arsinen ableiten, gelangten 22 Jahre später A. Michaelis und La Coste, während die ersten Arsoniumverbindungen der aromatischen Reihe A. Michaelis und A. v. Gimborn im Jahre 1891

[1]) Ann. 112, 210—211.

darstellten. Und wie diese, so verdanken wir auch die übrigen zahlreichen aromatischen Arsoniumverbindungen wohl ausschliesslich den ausgedehnten Untersuchungen von A. Michaelis.

Quaternäre Arsenverbindungen des Phenyldiäthylarsins, des Triphenyl- und p. Tritolylarsins, wie sie der experimentelle Teil dieser Arbeit behandelt, waren bereits bekannt.

A. Michaelis und La Coste[1] erhielten, vom Phenyldiäthylarsin ausgehend, durch Anlagerung von Jodäthyl das Phenyltriäthylarsoniumjodid und aus diesem das Chlorid und dessen Platinsalz.

Zu Arsoniumverbindungen des Triphenylarsins gelangten A. Michaelis und A. v. Gimborn[2] und zwar zum Methyltriphenylarsonium-jodid, -hydroxyd, -chlorid und dessen Platinsalz. Die entsprechenden Äthylverbindungen liessen sich in derselben Weise darstellen. Methylenjodid lieferte das Jodmethyltriphenylarsoniumjodid und Äthylenchlorhydrin das dem salzsauren Cholin entsprechende Triphenyloxymethylarsoniumchlorid. Hosseus[3] liess Jodmethyl und Jodäthyl auf p. Tritolylarsin einwirken.

Aus dem von A. Michaelis und A. v. Gimborn erhaltenen Methyltriphenylarsoniumjodid stellte Weiss[4] noch das Chlorid, dessen Platindoppelsalz, sowie das Nitrat dar und erweiterte die Reihe der Arsonium-

---

[1]) Ann. 201, 213.
[2]) Inaug.-Diss., Rostock 1891.
[3]) Inaug.-Diss., Rostock 1892.
[4]) Inaug.-Diss., Rostock 1899.

verbindungen durch das Tritolylallylarsoniummonobromid, -dibromid, -jodid, -chlorid und dessen Platinsalz.

An diese Untersuchungen von A. Michaelis und La Coste, von v. Gimborn, Hosseus und Weiss schliesst sich vorliegende Arbeit an.

Methylenjodid wurde mit Triphenyl-, p. Tritolyl und Phenyldiäthylarsin vereinigt. In den entstandenen Jodmethyltriphenylarsoniumjodid ersetzte Chlorsilber das direkt an Arsen gebundene Jodatom durch Chlor, während Silberoxyd die Verbindung vollständig von Halogen befreite. Das so erhaltene Oxymethyltriphenylarsoniumhydroxyd, das niedrigste Homologe des Triphenylarsencholins, lieferte mit Salzsäure das Oxymethyltriphenylarsoniumchlorid, mit Jodwasserstoffsäure das Jodid, und Platinchlorid fällte aus der Lösung des ersteren das Platindoppelsalz.

Interessante Verbindungen, sogenannte Chlorid-Jodchloride, wie solche durch Einwirkung von Chlorjod auf die Ammoniumjodide in der aliphatischen Reihe von C. Weltzien[1], in der aromatischen neuerdings von Samtleben[2] dargestellt wurden, gelang es auf einfacherem Wege durch Einwirkung von Chlor auf die Lösung der Arsonium-, Phosphonium- und Ammoniumjodide zu erhalten. Dieselben Verbindungen liessen sich auch durch unterchlorigsaures Alkali und Salzsäure aus den quaternären Jodiden, sowie durch Chlorjod aus den Chloriden gewinnen.

---

[1]) Ann. 99, 15.

[2]) Ber. XXXI, 1147.

Fünfwertig, wie in diesen soeben besprochenen quaternären Verbindungen, treten N, P und As auch in den sogenannten „Betainen“ auf.

Im Jahre 1862 gelang es A. W. Hofmann[1] durch Erhitzen eines Gemisches von Monochloressigsäureäthylester und Triäthylamin eine Verbindung von der Zusammensetzung:

$$(C_2H_5)_3N<\begin{matrix}CH_2 . COO . C_2H_5\\Cl\end{matrix}$$

zu erhalten, welche mit feuchtem Silberoxyd die freie Base lieferte und von ihm den Namen Triäthyglykokoll erhielt.

In derselben Weise liess sich Triäthylphosphin mit dem Ester vereinigen.

Sieben Jahre später veröffentlichte O. Liebreich[2] eine andere Methode zur Darstellung dieser Verbindungen, indem er mitteilte, wie man durch Oxydation des Neurins zum Trimethylglykokoll, von ihm Oxyneurin bezeichnet, gelangen kann, und im Verein mit Scheibler[3] erhielt er dasselbe Glykokoll durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Trimethylamin.

Als es später Scheibler gelungen war, dieselbe Substanz aus dem Safte von Beta vulgaris zu isolieren, gab er derselben den Namen „Betain“, und von nun an wurden alle analogen Verbindungen als Betaine bezeichnet.

Das erste Betain der aromatischen Reihe erhielt P. Griess,[4] nämlich das Trimethylbenzbetain.

---

[1]) Jahresberichte 1862, 333.
[2]) Ber. II, 12 u. 167.
[3]) Ber. III, 161; II, 292.
[4]) Ber. VI, 5.

Es folgte die Darstellung des Trimethylphosphorbetains durch A. H. Meyer.[1]

Von Monotolylphosphorchlorür ausgehend, gelangte A. Michaelis und Czimatis[2] durch Einführung zweier Methylgruppen und Anlagerung von Jodmethyl zum Trimethyltolylphosphoniumjodid und von diesem zu dem entsprechenden Chlorid, welches durch Oxydation in alkalischer Lösung in das Chlorid des Trimethylphosphorbenzbetains und dieses wieder durch Alkali in das freie Betain überging.

Im Jahre 1891 untersuchte A. Michaelis und A. v. Gimborn[3] das Verhalten des Monochloressigsäureäthylesters gegen Triphenylphosphin und erhielten den salzsauren Triphenylphosphorbetainäthylester, welchen Alkali in das freie Betain überführte.

In derselben Weise wie A. Michaelis und Czimatis das Triäthylphosphorbenzbetain, stellte ersterer und Klatt[4] das erste Arsenbetain, nämlich das Trimethyl- und Triäthylarsenbenzbetain aus dem Tolyltrimethyl- und Tolyltriäthylarsoniumchlorid durch Oxydation in alkalischer Lösung dar.

Ein Arsenbetain der aromatischen Reihe nach der Scheibler'schen Synthese mit Hülfe von Monochloressigsäure existierte mithin noch nicht, und so unternahm ich es deshalb auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Michaelis solche darzustellen.

Monochloressigsäure, welche sich nach den Angaben von v. Gimborn gegen Triphenylphosphin durchaus

[1]) Ber. IV, 734.
[2]) Inaug.-Diss., Tübingen 1882.
[3]) Inaug.-Diss., Rostock 1891.
[4]) Inaug.-Diss., Rostock 1893.

indifferent verhalten hatte, liess sich mit Phenyldiäthylarsin leicht vereinigen. Aus dem erhaltenen salzsauren Phenyldiäthylarsenbetain entfernte Alkali Salzsäure unter Bildung des freien Betains Auch Monochloressigsäureäthylester erwies sich dem Phenyldiäthylarsin gegenüber als reaktionsfähig.

Während frühere Versuche, Triphenylarsin mit Monochloressigsäure zu verbinden, erfolglos[1] gewesen waren, gelang es mir, das Betain dieses Arsins zu erhalten.

Durch Darstellung des Arsenotoluols, des Tolylarsensulfids und Tolylarsensesquisulfids wurde schliesslich noch die Reihe der dem Azobenzol entsprechenden Arsenokohlenwasserstoffe und der Arsensulfide vervollständigt.

[1]) Weiss, Inaug.-Diss., Rostock 1899.

Experimenteller Teil.

Jodmethyltriphenylarsoniumjodid.

$$(C_6H_5)_3As<\begin{matrix}CH_2J\\J\end{matrix}$$

Das zur Darstellung dieser Verbindung erforderliche Triphenylarsin wurde nach der von A. Michaelis und Reese[1] angegebenen Methode gewonnen.

In einen Rundkolben, der mit Rückflusskühler verbunden, bringt man ca. 400 ccm völlig wasserfreien Äther und 50 g in feine Scheiben zerschnittenes Natrium und fügt dann unter Umschütteln ein Gemisch von 101 g Monochlorbenzol und 54 g Arsentrichlorid hinzu.

Nach einiger Zeit tritt eine lebhafte Reaktion ein, so dass man gut kühlen muss. Nach ca. 2 Stunden ist dieselbe der Hauptsache nach beendet. Man lässt das Gemisch noch ca. 6—8 Stunden stehen, filtriert dann, zieht den Rückstand öfter mit Äther aus und destilliert schliesslich den Äther ab. Das zurückbleibende Öl erstarrt bald beim Erkalten zu einem Krystallbrei, welcher auf einem Thonscherben getrocknet und dann sofort weiter verarbeitet wurde.

[1]) Ber. XIX, 1031.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Methylenjodid auf Triphenylarsin nicht ein, langsam schon auf dem Wasserbade, schneller noch bei höherer Temperatur, jedoch mit teilweiser Zersetzung des Additionsproduktes.

Am zweckmässigsten werden 15 g Triphenylarsin mit 17 g Methylenjodid in einem Rundkolben, der mit Steigrohr versehen ist, auf 130 °C. im Ölbade erhitzt. Nachdem zunächst das Triphenylarsin geschmolzen ist, beginnt unter geringer Dunkelfärbung die Abscheidung der Arsoniumverbindung, und nach halbstündigem Erhitzen ist schliesslich das Gemisch zu einem festen Krystallkuchen erstarrt. Unter Zusatz von wasserfreiem Äther wurde derselbe aus dem Kolben entfernt, in einer Reibschale zerkleinert und wiederholt mit einem Gemisch von Äther und Alkohol gewaschen. Nach zweimaliger Krystallisation aus heissem, verdünntem Äthylalkohol wurde das Salz in silberglänzenden, weissen Nadeln oder Flittern völlig rein erhalten und schmilzt bei 227 °C. zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Es ist unlöslich in wasserfreiem Äther, sehr schwer löslich in heissem, verdünnten Äthylalkohol, in Eisessig, Chloroform, Methylalkohol und Aceton, sowie in Wasser. Die Ausbeute betrug 12—15 g.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Elementaranalyse:

0,1902 g Substanz ergaben 0,2762 g CO_2 und 0,0518 g H_2O.

Arsenbestimmung:

0,2930 g Substanz lieferten 0,0805 g $Mg_2As_2O_7$, entsprechend 0,0388 g As.

Jodbestimmung:

0,1670 g Substanz lieferten 0,1365 g AgJ, entsprechend 0,07377 g J.

Berechnet:	Gefunden:
C = 39,72 %	31,90 %
H = 2,96 %	3,03 %
As = 13,07 %	13,20 %
J = 44,25 %	44,19 %

Jodmethyl-p-tritolylarsoniumjodid.

$$(C_6H_4 . CH_3)_3 As < \begin{matrix} CH_2J \\ J \end{matrix}$$

Wird das nach den Angaben von Lauterwald[1] aus 100 g p. Bromtoluol, 45 g Arsentrichlorid und 40 g Natrium bei einer Verdünnung mit ca. 500 g wasserfreiem Äther dargestellte p. Tritolylarsin mit einem Überschuss von Methylenjodid auf 140 °C. im Ölbade erhitzt, so erhält man das Jodmethyl-p-tritolylarsoniumjodid als schwach gelb gefärbte Krystallmasse, welche wie die Phenylverbindung gereinigt wurde.

Das Salz ist in Äther unlöslich, etwas leichter als die Phenylverbindung löslich in heissem, verdünntem Äthylalkohol und Wasser. Aus einer gesättigten alkoholischen Lösung scheidet es sich langsam in gut ausgebildeten, wasserhellen Krystallen ab, die bei 215 °C. zu einer dunklen Flüssigkeit schmelzen.

---

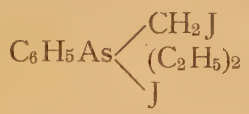
[1]) Inaug.-Diss., Rostock 1892.

Jodbestimmung:

0,2962 g Substanz lieferten 0,2253 g AgJ, entsprechend 0,12175 g J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 41,23 %	41,09 %

Jodmethylphenyldiäthylarsoniumjodid.



Nach den Angaben von A. Michaelis und La Coste[1] wurde das für diese Verbindung als Ausgangsmaterial dienende Phenyldiäthylarsin dargestellt.

Triphenylarsin wird in der 4—5fachen Menge Arsentrichlorid gelöst und diese Lösung sodann, in Glasröhren eingeschlossen, 30 Stunden auf 230 °C. im Schiessofen erhitzt. Der Rohrinhalt, der gewöhnlich durch etwas ausgeschiedenes metallisches Arsen trüb erscheint, wird der fraktionierten Destillation unterworfen. Von 250—252 °C. destilliert reines Phenylchlorarsin.

Lässt man das mit wasserfreiem Äther verdünnte Phenylchlorarsin auf mit wasserfreiem Äther verdünntes Zinkäthyl im Kohlensäurestrom hinzutropfen, so tritt sogleich unter Erwärmung und Zischen die Reaktion ein. Nach Abdestillieren des Äthers im Wasserbade hinterbleibt ein farbloser Syrup, aus dem durch Kali-

[1]) Ann. 201, 212.

lauge das Arsin abgeschieden wird. Nach dem Trocknen mit kohlensaurem Kali bildet es eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 240 °C. siedet.

Phenyldiäthylarsin wurde mit Methylenjodid im Überschuss in einem Erlenmeyerkolben auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis das Gemisch schleimig geworden war. Beim Erkalten erstarrt dasselbe krystallinisch. Mit wasserfreiem Äther wurden etwa unangegriffene Teile der Komponenten entfernt und das Salz sodann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das in kleinen Nadeln krystallisierende Jodid schmilzt bei 173 °C.; es ist schwer löslich in heissem Alkohol, Aceton und Wasser, leichter löslich in Methylalkohol, in wasserfreiem Äther unlöslich.

Elementaranalyse:

0,3034 g Substanz gaben 0,3048 g CO_2 und 0,1007 g H_2O.

Arsenbestimmung:

0,3421 g Substanz lieferten 0,1097 g $Mg_2As_2O_7$, entsprechend 0,0529 g As.

Jodbestimmung:

0,1057 g Substanz gaben 0,1037 g AgJ, entsprechend 0,05604 g J.

Berechnet:	Gefunden:
C = 27,61 %	27,40 %
H = 3,56 %	3,69 %
As = 15,69 %	15,46 %
J = 53,14 %	53,02 %

Jodmethyltriphenylarsoniumchlorid.

$$(C_6H_5)_3As<\begin{matrix}CH_2.J\\Cl\end{matrix}$$

In einem Rundkolben, der mit Rückflusskühler verbunden, wurden 5 g Jodmethyltriphenylarsoniumjodid in verdünntem, heissem Alkohol gelöst und mit 5 g frisch gefälltem Chlorsilber versetzt. Die Reaktion beginnt sofort und wird durch halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade vervollständigt. Es wurde darauf heiss filtriert und das Filtrat nach dem Erkalten mit wasserfreiem Äther versetzt, wodurch das Chlorid in glänzenden Krystallen abgeschieden wird. Dasselbe krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Nadeln, welche bei 208 °C. schmelzen, in Alkohol und Wasser leicht, und in Äther unlöslich sind.

Halogenbestimmung:

0,2540 g Substanz lieferten 0,1952 g Halogensilber, die in 0,1478 g Chlorsilber übergeführt wurden.

Berechnet:	Gefunden:
J = 26,35 %	25,91 %
Cl = 7,26 %	7,15 %

Triphenylmethylarsencholin und salzsaures Triphenylmethylarsencholin.

$$(C_6H_5)_3As<\begin{matrix}CH_2.OH\\OH\end{matrix} \qquad (C_6H_5)_3As<\begin{matrix}CH_2.OH\\Cl\end{matrix}$$

10 g Jodmethyltriphenylarsoniumjodid wurden in einem Rundkolben gelöst und sodann mit der gleichen Gewichtsmenge frisch gefälltem, feuchten Silberoxyd versetzt. Unter öfterem Umschütteln wurde darauf

dieses Gemisch am Rückflusskühler auf dem Wasserbade solange erhitzt, bis in einer Probe der filtrierten Lösung mit Salpetersäure und Silbernitrat sich kein Halogen mehr nachweisen liess. Nun wurde vom abgeschiedenen Jodsilber und Silberoxyd filtriert und im Filtrat der Alkohol verdampft. Das Hydroxyd blieb als ölige Masse zurück.

Ohne das Hydroxyd zu isolieren, wurde jedoch der grösste Teil des Filtrates mit verdünnter Salzsäure versetzt, der Alkohol abdestilliert und durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser die überschüssige Salzsäure entfernt. Man erhält so das Chlorid als hellgelbes Öl, welches aus Alkohol, in dem es sehr leicht löslich ist, nur schwer krystallisiert. Aus concentrierter alkoholischer Lösung wird die Verbindung analysenrein als weisses Krystallpulver abgeschieden, das in Wasser sehr leicht löslich ist und nach vorherigem Zusammensintern bei 112 °C. schmilzt.

Chlorbestimmung:

0,1187 g Substanz gaben 0,0445 g AgCl, entsprechend 0,01104 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 9,53 %	9,31 %

Triphenyloxymethylarsoniumplatinchlorid.

$$\left[(C_6H_5)_3As{<}\begin{matrix}CH_2.OH\\Cl\end{matrix}\right]_2 PtCl_4$$

Versetzt man die alkoholische Lösung des Triphenyloxymethylarsoniumchlorides mit Platinchlorid, so scheidet

sich sofort das Platindoppelsalz in gelben Flocken ab, welches aus einem Gemisch von verdünntem Alkohol und Salzsäure in glänzenden Nadeln krystallisiert und bei 224° C. schmilzt. Das Doppelsalz ist sehr schwer löslich in heissem Alkohol und Wasser.

Chlorbestimmung:

0,0979 g Substanz gaben 0,0795 g AgCl, entsprechend 0,0194 g Cl.

Platinbestimmung:

0,1679 g Substanz lieferten 0,0305 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 19,70 %	19,80 %
Pt = 17,95 %	18,16 %

Jodwasserstoffsaures Triphenylmethylarsencholin.

$$(C_6H_5)_3As<\begin{matrix}CH_2OH\\J\end{matrix}$$

Fügt man zu der Lösung des Triphenylmethylarsencholins verdünnte Jodwasserstoffsäure bis zur schwach sauren Reaktion der Lösung und lässt sodann den Alkohol verdunsten, so krystallisiert zunächst ein Gemisch von Triphenylarsin und jodwasserstoffsaurem Triphenylmethylarsencholin.

Um die beiden Verbindungen zu trennen, wurde mit Äther das Triphenylarsin in Lösung gebracht, filtriert und das zurückbleibende Jodid wiederholt mit Äther gewaschen. Aus absolutem Alkohol krystallisiert

die Verbindung in schwach gelben, flachen Nadeln, die sehr leicht in Alkohol und Wasser löslich, in Äther unlöslich sind.

Das Salz schmilzt bei 171° C.

Jodbestimmung:

0,1896 g Substanz gaben 0,0954 g AgJ, entsprechend 0,0516 g J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 27,37 %	27,26 %

Chlormethyltriphenylarsoniumchlorid-Jodchlorid.

$$(C_6H_5)_3As<\begin{matrix}CH_2Cl\\Cl.JCl\end{matrix}$$

Jodmethyltriphenylarsoniumjodid wurde in heissem Eisessig gelöst und in die erkaltete Lösung trocknes Chlor geleitet. Ist die anfangs auftretende, wahrscheinlich von der Abscheidung von Jod herrührende Braunfärbung vollständig verschwunden und eine hellgelbe Färbung eingetreten, und wird das Chlor von der Lösung nicht mehr absorbiert, so ist die Reaktion beendet. War die Lösung genügend concentriert, so scheidet sich eine reichliche Menge von Krystallen ab, welche durch Auspressen zwischen Filtrierpapier vom Eisessig möglichst befreit und zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Die bei 138° C. schmelzende Verbindung löst sich in kaltem Alkohol und Eisessig schwer, leicht in siedendem Alkohol, in wasserfreiem Äther nicht.

Wird die Verbindung mit verdünnter Natronlauge destilliert, so geht mit den Wasserdämpfen ein durch Jod substituiertes Chloroform über, welches sich mit Anilin und alkoholischem Kali durch Isonitrilreaktion nachweisen liess und mit Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff die Jodreaktion gab. Aus der im Destillationskolben zurückgebliebenen Flüssigkeit krystallisierte beim Erkalten das bei 108° C. schmelzende Triphenylarsinhydroxyd. Die Reaktion verläuft also wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen:

1. $(C_6H_5)_3As<\begin{matrix}CH_2.Cl\\ClJCl\end{matrix} + 2NaOH = (C_6H_5)_3As<\begin{matrix}CH_2Cl\\J\end{matrix}$
$+ NaOCl \qquad + NaCl + H_2O$

2. $(C_6H_5)_3As<\begin{matrix}CH_2.Cl\\Cl.JCl\end{matrix} + NaOCl + NaOH$
$= CHCl_2J + (C_6H_5)_3As<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2NaCl.$

Halogenbestimmung:

0,1590 g Substanz lieferten 0,1903 g Halogensilber, welches in 0,1612 g Chlorsilber übergeführt wurde.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 19,24 %	19,18 %
J = 22,94 %	22,81 %

Die Thatsache, dass das Jodmethyltriphenylarsoniumjodid durch Einwirkung von Chlor sich leicht in das Chlorid-Jod-Chlorid überführen liess, veranlasste mich, noch weitere Arsoniumchlorid-Jodchloride sowie auch einige Phosphonium- und Ammoniumchlorid-Jodchloride auf diesem Wege darzustellen.

Methyltriphenylarsoniumchlorid-Jodchlorid.

$$(C_6H_5)_3As<\begin{matrix}CH_3\\Cl.JCl.\end{matrix}$$

Wird das durch Erhitzen von Triphenylarsin mit Jodmethyl erhaltene Triphenylmethylarsoniumjodid in Eisessig gelöst und dann in der bei der vorigen Verbindung angegebenen Weise chloriert, so wird das Chlorid-Jodchlorid als gelbe krystallinische Masse erhalten. Die durch zweimalige Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigte Verbindung schmilzt bei 144°C.

Wie die folgenden Chlorid-Jodchloride des Arsens, Phosphors und Stickstoffs ist diese Verbindung in siedendem Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslich, in Äther unlöslich. Durch Schütteln der alkoholischen Lösung mit feuchtem Silberoxyd wurde die Verbindung vollständig von Halogen befreit und durch Salzsäure aus dem entstandenen Hydroxyd das bei 121°C. schmelzende Methyltriphenylarsoniumchlorid erhalten (Gefunden: 10,11 % Cl; Berechnet: 9,96 % Cl).

Durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser geht unter Freiwerden von Jod das Chlorid-Jodchlorid in dieselbe Verbindung über.

Da, wie die Analyse ergab, diese Verbindung neben einem Atom Jod zwei Atome Chlor enthielt, so lag zunächst die Annahme nahe, dass ein Jodidchlorid entstanden sei. Es wurde deshalb der Versuch gemacht, durch Einwirkung von Natronlauge die Jodosoverbindung daraus darzustellen. Dies gelang jedoch nicht, sondern auf Zusatz von Natronlauge zu der alkoholischen Lösung der Verbindung trat deutlich der Geruch nach unter-

chlorigsaurem Alkali auf und durch Salzsäure wurde aus der Lösung das unveränderte Salz ausgefällt. Die Reaktion war also folgende:

$$(C_6H_5)_3As<\begin{matrix}CH_3\\Cl\,J\,Cl\end{matrix} + NaOH = (C_6H_5)_3As<\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix} + NaOCl + HCl.$$

Wie sich aus dieser Gleichung ergiebt, musste man nun aber auch umgekehrt vom Arsoniumjodide auf Zusatz von unterchlorigsaurem Alkali und Salzsäure zur chlorierten Verbindung gelangen, und dass dies in der That der Fall war, bewies ein Versuch. Das Jodid wurde in Wasser gelöst und mit NaOCl und HCl die bekannte Verbindung erhalten.

Nach dieser Reaktion war also mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass hier eine Bildung von Jodchlorid und Anlagerung desselben an das Chlorid vorliege. Es wurde deshalb schliesslich der Versuch gemacht, durch direkte Einwirkung von Chlorjod auf das Arsoniumchlorid die Verbindungen zu erhalten und auch dies gelang. Auf Zusatz von Chlorjodlösung zu einer Lösung des Arsoniumchlorides schied sich sofort das Chlorid-Jodchlorid in grossen Mengen ab; ein sicherer Beweis, dass das Chlor weder in der Form, wie bei den Jodchloriden, angelagert, noch etwa in der Methylgruppe oder im Kern substituiert war.

Halogenbestimmung:

0,2200 g Substanz lieferten 0,2213 g Halogensilber, welche in 0,1828 g AgCl übergeführt wurden.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 13,68 %	13,75 %
J = 24,47 %	24,31 %

Methyl-p-tritolylarsoniumchlorid-Jodchlorid.

$$(C_6H_4.CH_3)_3As\begin{matrix}CH_3\\ Cl\,J\,Cl\end{matrix}$$

Dieses Chlorid-Jodchlorid wurde in derselben Weise wie die homologe Phenylverbindung dargestellt und krystallisiert in gut ausgebildeten, glänzenden, rotgelben Krystallen, welche bei 146°C. schmelzen.

Elementaranalyse:

0,3006 g Substanz ergaben 0,5166 g CO_2 und 0,1177 g H_2O.

Arsenbestimmung:

0,3462 g Substanz lieferten 0,0943 g $Mg_2As_2O_7$, entsprechend 0,04548 g As.

Halogenbestimmung:

0,1751 g Substanz lieferten 0,1647 g Halogensilber, welche in 0,1360 g AgCl übergeführt wurden.

Berechnet:	Gefunden:
C = 47,06%	46,87%
H = 4,25%	4,35%
As = 13,36%	13,14%
Cl = 12,66%	12,74%
J = 22,64%	22,75%

Triäthylphenylarsoniumchlorid-Jodchlorid.

$$C_6H_5As(C_2H_5)_3$$
$$\diagdown$$
$$Cl\,J\,Cl$$

Triäthylphenylarsoniumjodid, welches man durch Erhitzen molekularer Mengen Phenyldiäthylarsin und

Jodmethyl erhält, wurde in Eisessig gelöst und in der oben angegebenen Weise chloriert. Das Chlorid-Jodchlorid scheidet sich als dunkles Öl ab, welches im Scheidetrichter vom Eisessig getrennt wurde und erst nach mehrtägigem Stehen in glänzende, dunkelgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 79° C. übergeht.

Halogenbestimmung:

0,1218 g Substanz gaben 0,1447 g Halogensilber, die in 0,1193 g AgCl übergeführt wurden.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 16,25 %	16,14 %
J = 29,06 %	28,93 %

Methyltriphenylphosphoniumchlorid-Jodchlorid.

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_3\\ Cl\,J\,Cl\end{matrix}$$

Zu dieser Verbindung gelangte ich durch Chlorieren des Triphenylmethylphosphoniumjodids in Eisessiglösung. Das Chlorid-Jodchlorid krystallisiert aus Äthylalkohol in citronengelben, glänzenden Blättchen, welche bei 153° C. schmelzen.

Halogenbestimmung:

0,2774 g Substanz lieferten 0,3061 g Halogensilber, die in 0,2535 g AgCl übergeführt wurden.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 14,95 %	15,25 %
J = 26,74 %	26,47 %

Methyl-p-tritolylphosphoniumchlorid-Jodchlorid.

$$(C_6H_4.CH_3)_3P\begin{matrix}CH_3\\ \diagdown\\ \diagup\\ Cl\,J\,Cl\end{matrix}$$

Das Methyl-p-tritolylphosphoniumchlorid-Jodchlorid scheidet sich beim Chlorieren einer Lösung von Methyltritolylphosphoniumjodid im Eisessig als hellgelbe Krystallmasse ab, die durch zweimalige Krystallisation aus heissem Äthylalkohol gereinigt wurde. Schmelzpunkt 144° C.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 13,73 %	13,87 %
J = 24,56 %	24,14 %

da 0,1639 g Substanz 0,1650 g Halogensilber lieferten, welche in 0,1365 g Ag Cl. sich überführen liessen.

Trimethylphenylammoniumchlorid-Jodchlorid.

$$C_6H_5N(CH_3)_3$$
$$\diagdown$$
$$Cl\,J\,Cl$$

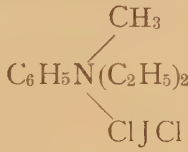
Lässt man getrocknetes Chlor in gleicher Weise wie bei den Arsonium- und Phosphoniumjodiden auf eine Lösung von Phenyltrimethylammoniumjodid in Eisessig einwirken, so erhält man das entsprechende Chlorid-Jodchlorid, das aus heiss gesättigter alkoholischer Lösung beim Erkalten sich in glänzenden, der Triphenylphosphoniumverbindung sehr ähnlichen, citronengelben Blättchen abscheidet, die bei 118° C. schmelzen und sich mit der auf anderm Wege von Samtleben erhaltenen Verbindung identisch erwiesen.

Halogenbestimmung:

0,2413 g Substanz lieferten 0,3769 g Halogensilber und diese 0,3111 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 21,26 %	21,31 %
J = 38,02 %	37,84 %

Diäthylmethylphenylammoniumchlorid-Jodchlorid.



Das durch Erhitzen von Diäthylanilin mit Jodmethyl erhaltene Phenyldiäthylmethylammoniumjodid ging beim Chlorieren in das bei 60° C. schmelzende Chlorid-Jod-Chlorid über.

Halogenbestimmung:

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 19,61 %	19,72 %
J = 35,08 %	34,91 %,

da 0,2550 g Substanz 0,3681 g Halogensilber und dieses 0,3040 g AgCl lieferte.

Tolyltrimethylammoniumchlorid-Jodchlorid.

p.Dimethyltoluidin vereinigte sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodmethyl zu Tolyltrimethylammoniumjodid. Das durch Krystallisation gereinigte

Salz liess sich ebenfalls leicht durch Chlorieren in das Chlorid-Jodchlorid überführen, welches bei 148°C. schmilzt.

0,2712 g Substanz lieferten 0,4056 g Halogensilber und 0,3345 g AgCl.

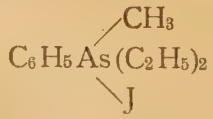
Berechnet:	Gefunden:
Cl = 20,40 %	20,35 %
J = 36,50 %	36,39 %

Chinolinchlormethylat-Jodchlorid.

$C_9H_7N\text{-}CH_3Cl.JCl$.

Nach den Angaben von Williams[1] wurden molekulare Mengen von Chinolin und Jodmethyl in ein Rohr eingeschlossen und sich selbst überlassen. Unter starker Wärmeentwicklung findet bald die Vereinigung der Componenten zum Jodmethylat statt, welches sich durch Chlorieren in Eisessiglösung leicht in das Chlormethylat-Jodchlorid überführen liess. Letzteres erwies sich nach Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften identisch mit der von E. Ostermayer[2] durch Einwirkung von Chlorjod auf das Chinolinchlormethylat erhaltenen Verbindung. Schmelzpunkt 112°C.

Diäthylmethylphenylarsoniumjodid.



Bringt man Diäthylphenylarsin mit einem Überschuss von Jodmethyl zusammen, so tritt sofort unter Er-

[1]) Journ. f. pr. Ch. 69, 359.

[2]) Ber. XVIII, 591.

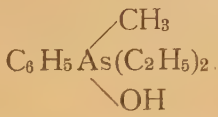
wärmung und Trübung des Gemisches die Vereinigung ein, die dann beendet ist, wenn die sich zuerst bildenden Schichten vollständig verschwunden sind. Das Jodid hat sich als dickes, farbloses Öl abgeschieden und erstarrt auf Zusatz von wasserfreiem Äther sofort krystallinisch. In Alkohol, Chloroform und Wasser löst sich die Verbindung äusserst leicht und krystallisiert infolgedessen aus diesen Lösungsmitteln schlecht. In gut ausgebildeten Krystallen erhält man dieselbe jedoch, wenn man zu einer concentrierten Lösung des Jodides in absolutem Alkohol vorsichtig wasserfreien Äther zusetzt. Am Licht färbt sich die Verbindung bald gelb und schmilzt bei 122 °C.

Jodbestimmung:

0,2811 g Substanz gaben 0,1868 g Ag J, entsprechend 0,1010 g J.

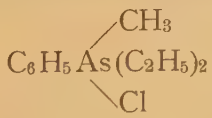
Berechnet:	Gefunden:
J = 36,08 %	35,93 %

Diäthylmethylphenylarsoniumhydroxyd.



und

Diäthylmethylphenylarsoniumchlorid.

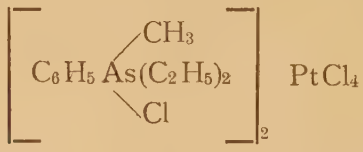


Diäthylmethylphenylarsoniumjodid wurde in Wasser gelöst und solange mit frisch gefälltem, feuchtem Silber-

oxyd geschüttelt, bis eine filtrierte Probe halogenfrei war. Entfernt man darauf durch Filtrieren das abgeschiedene Jodsilber und überschüssige Silberoxyd, so bleibt beim Verdunsten des Wassers im Filtrat das Hydroxyd als Öl zurück, das begierig aus der Luft Kohlensäure anzieht.

Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure geht unter Aufbrausen das Hydroxyd in das Chlorid über, welches durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser von der überschüssigen Salzsäure befreit wurde. Das Chlorid bildet ein Öl, welches weder im Vakuumexsikkator fest, noch aus Alkohol und Äther krystallisiert erhalten werden konnte. Zu seiner Identifizierung dient das folgende Platinsalz.

Diäthylmethylphenylarsoniumplatinchlorid.



Platinchloridlösung fällt aus der Lösung des Diäthylphenylmethylarsoniumchlorides sofort das Doppelsalz, welches sich aus Wasser leicht umkrystallisieren lässt und bei 190°C. schmilzt.

Platinbestimmung:

0,1834 g Substanz hinterliessen 0,0419 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 22,64 %	22,84 %

p-Arsenotoluol.

$$C_6H_4.CH_3As$$
$$\|$$
$$C_6H_4.CH_3As$$

Nach den Angaben von Ziegler[1] wurden 23 g p. Tritolylarsin in 230 g Arsenchlorür gelöst und diese Lösung in zugeschmolzenen Röhren 60 Stunden auf 230—240°C. im Schiessofen erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde sodann der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei 267°C. destilliert reines p-Tolylarsenchlorür, welches bei der Berührung in grossen, farblosen Tafeln krystallisiert, die bei 31°C wieder flüssig werden.

Dieses p-Tolylarsenchlorür wurde mit Wasser versetzt und solange Natriumcarbonat in kleinen Portionen eingetragen, als Aufbrausen erfolgte. Das als Harz abgeschiedene p-Tolylarsenoxyd wurde durch Abgiessen von dem darüber stehenden Wasser getrennt und in Alkohol gelöst.

Die alkoholische Lösung wurde darauf in einem Rundkolben mit überschüssiger phosphoriger Säure versetzt und solange auf dem Wasserbade erhitzt, bis Trübung eintrat. Überlässt man dann die Reaktion sich selbst, so beginnt sehr bald die Abscheidung des p-Arsenotoluols in kleinen Nadeln, welche auf einem Filter gesammelt und wiederholt mit Alkohol, darnach mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet wurden. Es ist ratsam, das Filtrat, welches oft noch unverändertes Oxyd enthält, noch einmal mit phosphoriger Säure zu behandeln.

[1]) Inaug.-Diss., Rostock 1895.

Das p-Arsenotoluol, welches leicht in Chloroform, schwer in Alkohol in der Siedehitze löslich ist und sich in Wasser und Äther nicht löst, krystallisiert aus Chloroform in glänzenden Nadeln, die bei 184°C., nach vorherigem Zusammensintern bei 181°C., schmelzen.

Durch Salpetersäure wird das Arsenotoluol zur Tolylarsinsäure oxydiert. Zu derselben Säure gelangt man auf folgende Weise: Leitet man Chlor auf das Arsenotoluol, so tritt sofort unter Bildung des Dichlorides Verflüssigung ein, das bei weiterem Chlorieren in einen festen Körper, das Tetrachlorid, übergeht. Wird dieses dann mit Wasser erhitzt, so krystallisiert beim Erkalten aus der Lösung die über 300°C. schmelzende p-Tolylarsinsäure.

Elementaranalyse:

0,1371 g Substanz lieferten 0,2536 g CO_2 und 0,0540 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 50,60%	50,45%
H = 4,21%	4,37%

p-Tolylarsensulfid.

$C_6H_4 . CH_3AsS$.

Leitet man in die alkoholische Lösung des p-Tolylarsenoxyds Schwefelwasserstoff, so beginnt sofort unter geringer Erwärmung die Abscheidung des Sulfides teils in kleinen Flocken, teils harzig. Die Reaktion ist also folgende:

$$C_6H_4CH_3AsO + H_2S = C_6H_4 . CH_3 . AsS + H_2O.$$

Es wurde filtriert, wiederholt mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Das trockne Sulfid wurde darauf zur Trennung von dem stets in geringen Mengen nebenbei entstehenden Arsensulfür durch öfteres Ausziehen mit Benzol getrennt.

Da sich beim Verdunsten des Benzols die Verbindung nicht krystallinisch abschied, wahrscheinlich infolge geringer noch anhaftender Verunreinigungen, so wurde sie aus der möglichst concentrierten Benzollösung durch Äther ausgefällt und krystallisierte nun aus heissem Benzol in glänzenden, weissen Krystallen, die bei 146°C. schmolzen.

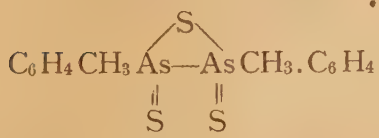
In Wasser ist das Sulfid unlöslich, nahezu unlöslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

Schwefelbestimmung:

0,1774 g Substanz gaben 0,2070 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0284 g S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 16,16%	16,01%

Tolylarsensesquisulfid.



In einem Erlenmeyer'schen Kolben wurde p-Tolylarsenchlorür mit Wasser übergossen und darauf bis zum Schmelzen erhitzt. In diese heisse Lösung wurde solange Chlor geleitet, bis das Chlorür vollständig ver-

schwunden war. Beim Erkalten der Lösung schied sich die Tolylarsinsäure in weissen Nadeln ab.

In die ammoniakalische Lösung dieser Säure wurde darauf ca. 1 Stunde hindurch Schwefelwasserstoff geleitet und dann das Ganze im verkorkten Kolben bis zum nächsten Tage sich selbst überlassen. Bei vorsichtigem Zusatz von verdünnter Salzsäure schied sich aus der klaren Flüssigkeit das Sulfid als zähe, harzige, gelbe Masse ab. Diese wurde mit Alkohol gewaschen und sodann getrocknet.

In wenig Benzol gelöst und von den unlöslich zurückbleibenden Verunreinigungen und Schwefel durch Filtrieren getrennt, erhält man schliesslich das Sulfid auf vorsichtigen Zusatz von Alkohol in weissen Nadeln, die bei 119—120° C. schmelzen.

In Benzol und Schwefelkohlenstoff ist das Sulfid löslich, schwer löst es sich in heissem Eisessig, Alkohol und Äther.

Elementaranalyse:

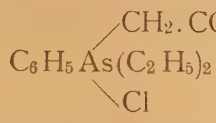
0,2304 g Substanz gaben 0,3304 g CO_2 und 0,0690 g H_2O.

Schwefelbestimmung:

0,1904 g Substanz lieferten 0,3083 g $BaSO_4$, entsprechend 0,04234 g S.

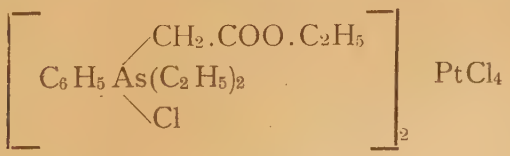
Berechnet:	Gefunden:
C = 39,25 %	39,10 %
H = 3,27 %	3,01 %
S = 22,13 %	22,24 %

Salzsaurer Phenyldiäthylarsenbetainäthylester.



Phenyldiäthylarsin wurde mit dem Dreifachen der berechneten Menge Monochloressigsäureäthylester im Rohr eingeschlossen und sodann mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt. Wird nach erfolgter Anlagerung des Esters der Rohrinhalt in wasserfreien Äther gegossen, so scheidet sich der salzsaure Äthylester des Betains als weisse, schleimige Masse ab, welche zur Entfernung des überschüssigen Esters wiederholt mit Äther gewaschen wurde. In einer Kältemischung wurde die Verbindung zwar harzig, konnte aber nicht fest erhalten werden. In Wasser und Alkohol ist der Ester leicht löslich.

Platindoppelsalz des salzsauren Phenyldiäthylarsenbetainäthylesters.



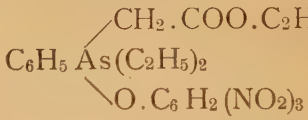
Fügt man zu der Lösung des salzsauren Betainesters Platinchlorid, so fällt des Doppelsalz als rotgelbes Öl aus, welches erstarrt, wenn man die Gefässwand mit einem Glasstab reibt. Das Salz ist in Alkohol und Wasser schwer löslich und schmilzt bei 125 °C. Aus Alkohol krystallisiert es in kleinen Nadeln.

Platinbestimmung:

0,1466 g Substanz hinterliessen 0,0285 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
$Pt = 19{,}38\,\%$	$19{,}44\,\%$

Pikrat des Phenyldiäthylarsenbetainäthylesters.



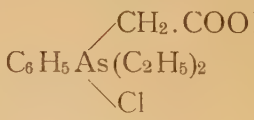
Das Pikrat des salzsauren Betainesters wurde aus der Lösung desselben in Wasser durch Pikrinsäure abgeschieden und aus Wasser umkrystallisiert. Die Krystalle schmelzen bei 90 °C.

Stickstoffbestimmung:

0,1904 g Substanz gaben 13,2 ccm Stickstoff bei 756 mm und 18 °C.

Berechnet:	Gefunden:
$N = 8{,}00\,\%$	$7{,}86\,\%$

Salzsaures Phenyldiäthylarsenbetain.



In einem Erlenmeyer'schen Kolben wurden 7 g Phenyldiäthylarsin mit der gleichen Gewichtsmenge Monochloressigsäure gemischt und darauf mehrere Stunden hindurch auf dem Wasserbade erhitzt, bis schliesslich der Kolbeninhalt dickflüssig geworden war.

Durch wiederholtes Waschen mit wasserfreiem Äther wird die überschüssige Monochloressigsäure entfernt und in einer Kältemischung, sowie durch Reiben der Gefässwand mit einem Glasstab die Krystallisation herbeigeführt. Die Reaktion verlief quantitativ. Aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und wasserfreiem Äther krystallisiert das salzsaure Betain in weissen, bei 135° schmelzenden Krystallen. In Alkohol und Wasser löst sich die Verbindung sehr leicht.

Elementaranalyse:

0,2780 g Substanz gaben 0,4803 g CO_2 und 0,1506 g H_2O.

Arsenbestimmung:

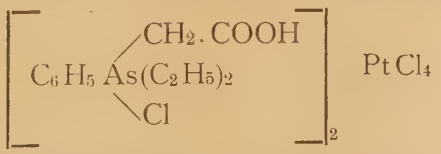
0,2684 g Substanz lieferten 0,1363 g $Mg_2As_2O_7$, entsprechend 0,0657 g As.

Chlorbestimmung:

0,3142 g Substanz gaben 0,1440 g AgCl, entsprechend 0,0356 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
C = 47,29%	47,11%
H = 5,91%	6,02%
As = 24,63%	24,49%
Cl = 11,66%	11,60%

Platindoppelsalz des salzsauren Phenyldiäthylarsenbetains.



Das Platindoppelsalz des salzsauren Arsenbetains wird aus möglichst concentrierter Lösung des letzteren

durch Platinchlorid als rotes Öl gefällt, das nach längerer Zeit erst krystallinisch erstarrt und sich dann aus Alkohol umkrystallisieren lässt. Das Doppelsalz bildet schöne, rote, glänzende Krystalle, welche in Alkohol und Wasser leicht löslich sind und bei 161—162°C. schmelzen.

Platinbestimmung:

0,1126 g Substanz hinterliessen 0,0233 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 20,53%	20,69%

Verhalten des salzsauren Phenyldiäthylarsenbetains gegen Alkali.

Salzsaures Phenyldiäthylarsenbetain wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und diese concentrierte Lösung mit Soda versetzt. Da hierdurch nur eine geringe Trübung hervorgerufen wurde, versuchte man durch Eindampfen zur Trockne die Reaktion zu vervollständigen. Als dann der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen und das Ganze filtriert war, zeigte sich, dass sowohl das Filtrat wie auch der Rückstand noch Chlor enthielt. Selbst durch wiederholtes Eindampfen mit Sodalösung konnte das Halogen aus dem Filtrat nicht entfernt werden, so dass man wohl annehmen darf, dass Sodalösung das Halogen nur teilweise entfernt.

Wirksamer erwies sich concentrierte Kalilauge. Wird eine stark concentrierte alkoholische Lösung des salzsauren Betains mit alkoholischer concentrierter

Kalilauge versetzt, so erfolgt sofort die Abscheidung von Chlorkalium. Die Reaktion verläuft also folgendermassen:

$$C_6H_5As\begin{matrix}CH_2.COOH\\(C_2H_5)_2\\Cl\end{matrix} + KOH = C_6H_5As\begin{matrix}CH_2.COOH\\(C_2H_5)_2\\OH\end{matrix} + HCl$$

Es wurde von Chlorkalium abfiltriert und in das alkoholische Filtrat Kohlensäure, die zur Entfernung von etwa mitgerissener Salzsäure durch aufgeschlemmte Kreide geführt wurde, geleitet. Als alles Kalihydrat in Potasche übergeführt war, wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit absolutem Alkohol aufgenommen und filtriert. Nach Verdampfen des Alkohols im Filtrat hinterblieb das Betain als Öl, welches im Vakuum-Exsikkator erst nach längerer Zeit fest wurde. An der Luft zerfloss das Betain sofort. Da dies einerseits für die Verbrennung von grossem Nachteil und ausserdem nur 0,0748 g in analysierbare Form gebracht werden konnten, so gelang nicht, ein genaues Resultat zu erhalten. In Wasser und Alkohol löst sich das Betain sehr leicht. Es schmilzt nach vorherigem Zusammensintern bei 103 °C.

Salzsaures Triphenylarsenbetain.

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}CH_2.COOH\\Cl\end{matrix}$$

In derselben Weise wie Phenyldiäthylarsin liess sich Triphenylarsin mit Monochloressigsäure vereinigen. Durch wasserfreien Äther wurde das salzsaure Betain krystallinisch abgeschieden und von der überschüssigen Monochloressigsäure befreit. Die Reaktion verlief quantitativ.

Die Verbindung krystallisiert aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und wasserfreiem Äther und schmilzt bei 145° C. unter Zersetzung nach folgender Gleichung:

$$(C_6H_5)_3As<\begin{matrix}CH_2COOH\\Cl\end{matrix} = (C_6H_5)_3As + CH_3Cl + CO_2$$

In Alkohol und Wasser löst sich das salzsaure Betain sehr leicht, in Äther nicht.

Elementaranalyse:

0,1686 g Substanz lieferten 0,3716 g CO_2 und 0,0698 g H_2O.

Chlorbestimmung:

0,1642 g Substanz ergaben 0,0573 g AgCl, entsprechend 0,01417 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
C = 59,92 %	60,10 %
H = 4,49 %	4,59 %
Cl = 8,86 %	8,65 %

Platindoppelsalz des salzsauren Triphenylarsenbetains.

$$\left[(C_6H_5)_3As<\begin{matrix}CH_2.COOH\\Cl\end{matrix}\right]_2 PtCl_4$$

Aus der Lösung des salzsauren Betains in Wasser fällte Platinchlorid das Doppelsalz als hellrotes Pulver. Dasselbe ist schwer löslich in Wasser und Alkohol und krystallisiert aus letzterem.

Schmelzpunkt 194° C.

Platinbestimmung:

0,2431 g Substanz hinterliessen 0,0411 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 17,06 %	16,91 %

Salzsaures p-Tritolylarsenbetain.

$$(C_6H_4.CH_3)_3As<\begin{matrix}CH_2.COOH\\Cl\end{matrix}$$

Erhitzt man gleiche Gewichtsmengen p-Tritolylarsin mit Monochloressigsäure auf dem Wasserbade, so erfolgt ebenfalls die Vereinigung zum salzsauren Betain, wenn auch bedeutend langsamer, als beim Triphenylarsin. Da sich das p-Tritolylarsin in der Monochloressigsäure nicht auflöst, sondern auf derselben schwimmt, so ist es ratsam, das Gemisch während des Erhitzens öfters umzuschütteln. Nach ca. sechsstündigem Erwärmen war alles p-Tritolylarsin verschwunden, und auf Zusatz von Äther schied sich sofort das salzsaure Betain zunächst als weisse, ölige Masse ab, die aber nach vollständiger Entfernung der überschüssigen Monochloressigsäure krystallinisch wurde und sich aus einem Gemisch von Alkohol und Äther umkrystallisieren liess. Die Verbindung schmilzt bei 146—147 °C. In Alkohol und Wasser löst sich auch dieses Betain leicht.

Chlorbestimmung:

0,1653 g Substanz lieferten 0,01296 g Cl, da 0,0524 g AgCl erhalten wurde.

Berechnet:	Gefunden:
$Cl = 8{,}02\,\%$	$7{,}84\,\%$

Platindoppelsalz des salzsauren p-Tritolylarsenbetains.

$$\left[(C_6H_4.CH_3)_3As<\begin{matrix}CH_2.COOH\\Cl\end{matrix}\right]_2 PtCl_4$$

Das Doppelsalz wurde aus der Lösung der vorigen Verbindung in Wasser gefällt. Es schmilzt bei 206 °C. unter Zersetzung.

Platinbestimmung:

0,2060 g Substanz hinterliessen 0,0329 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 15,89%	15,97%

Triphenylarsenbetain.

$$(C_6H_5)_3As<\begin{matrix}CH_2.COOH\\OH\end{matrix}$$

Das freie Betain wurde aus der concentrierten alkoholischen Lösung des salzsauren Betains durch concentrierte alkoholische Kalilauge in derselben Weise wie das Phenyldiäthylarsenbetain erhalten.

Nachdem die überschüssige Kalilauge durch Überführung in Potasche und diese durch absoluten Alkohol entfernt war, blieb beim Verdunsten des Alkohols das freie Betain als Öl zurück, welches im Exsikkator über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte. In kleinen weissen Nadeln krystallisiert das Betain, wenn man zu einer möglichst concentrierten Lösung desselben in absolutem Alkohol vorsichtig wasserfreien Äther setzt. Die Lösung des Betains reagiert neutral. Es schmilzt bei 125° C. und löst sich in Alkohol und Wasser sehr leicht. Dem eigentlichen Betain des Stickstoffes ist es mithin sehr ähnlich.

Elementaranalyse:

0,1628 g Substanz lieferten 0,3722 g CO_2 und 0,0714 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 62,83%	62,35%
H = 4,97%	4,87%

Durch Erhitzen der Verbindung wurde Ringschluss herbeigeführt:

$$(C_6H_5)_3As\begin{matrix}CH_2.CO\\O\end{matrix}$$

0,1261 g des aus Wasser krystallisierten Betains zeigten beim Erhitzen im Wasserdampftrockenapparat folgende Gewichtsabnahme:

Nach 2 Stunden	0,0053 g
Nach weiteren $1^1/_2$ Stunden	0,0055 g
Nach 1 Stunde	0,0055 g

Mithin

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 4,71\%$	$4,36\%$

p-Tritolylarsenbetain.

$$(C_6H_5.CH_3)_3As\begin{matrix}CH_2.COOH\\OH\end{matrix}$$

Ebenso wie die Phenylverbindung wurde auch das salzsaure p-Tritolylarsenbetain durch concentrierte alkoholische Kalilauge in das freie Betain übergeführt. Nach Entfernung der überschüssigen Kalilauge und Verdunsten des Alkohols hinterblieb das freie Betain als schwach gelb gefärbtes Öl, das zwar im Vakuum-Exsikkator dickflüssig, aber nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Ebenso verhielt sich die mit feuchtem Silberoxyd aus dem salzsauren Betain erhaltene Verbindung. Durch Salzsäure und Platinchlorid wurde aus der Lösung des Öles in Alkohol das bei 206° C. schmelzende Doppelsalz erhalten, ein Beweis, dass das freie Betain vorlag.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Institut der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer für den stets bereitwilligst erteilten Rat auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen ist mir eine angenehme Pflicht.